

금속고화체용 STS304-Zr 합금의 미세조직과 파괴거동에 미치는 열처리의 영향

김종우¹ · 장선아² · 한승엽² · 박환서² · 이정훈³ · 이성학³ · 권용재¹ · 이정구¹ · 신상용^{1†}

¹울산대학교 첨단소재공학부, ²한국원자력연구원 파이로기술실증연구부, ³포항공과대학교 항공재료연구센터

Effect of Heat Treatment on Microstructure and Fracture Behavior of STS304-Zr Alloys for Metal Waste Forms

Jongwoo Kim¹, Seon Ah Jang², Seung Youb Han², Hwan Seo Park², Junghoon Lee³,
Sunghak Lee³, Yongjai Kwon¹, Jung Gu Lee¹ and Sang Yong Shin^{1†}

¹School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea

²Pyroprocess Technology Division Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 34057, Korea

³Center for Advanced Aerospace Materials Pohang University of Science and Technology, Pohang 37673, Korea

(Received January 12, 2018 : Revised February 14, 2018 : Accepted February 14, 2018)

Abstract Three kinds of STS304-Zr alloys were fabricated by varying the Zr content, and their microstructure and fracture properties were analyzed. Moreover, we performed heat treatment to improve their properties and studied their microstructure and fracture properties. The microstructure of the STS304-Zr alloys before and after the heat treatment process consisted of α -Fe and intermetallics: Zr(Cr, Ni, Fe)₂ and Zr₆Fe₂₃. The volume fraction of the intermetallics increased with an increasing Zr content. The 11Zr specimen exhibited the lowest hardness and fine dimples and cleavage facets in a fractured surface. The 15Zr specimen had high hardness and fine cleavage facets. The 19Zr specimen had the highest hardness and large cleavage facets. After the heat treatment process, the intermetallics were spheroidized and their volume fraction increased. In addition, the specimens after the heat treatment process, the Laves phase (Zr(Cr, Ni, Fe)₂) decreased, the Zr₆Fe₂₃ phase increased and the Ni concentration in the intermetallics decreased. The hardness of all the specimens after the heat treatment process decreased because of the dislocations and residual stresses in α -Fe, and the fine lamellar shaped eutectic microstructures changed into large α -Fe and spheroidized intermetallics. The cleavage facet size increased because of the decomposition of the fine lamellar-shaped eutectic microstructures and the increase in spheroidized intermetallics.

Key words metal waste forms, STS304-Zr alloys, heat treatment process, microstructure, fracture behavior.

1. 서 론

원자력 발전소에서 발생된 폐기물을 안전하게 처리하는 것은 원자력 산업의 중요한 과제 중 하나이다. 이들 폐기물은 고준위 방사성 폐기물, 저준위 방사성 폐기물, 초우라늄 폐기물 등의 여러 범주로 분류된다.¹⁻⁵⁾ 사용 후 핵연료를 재처리 하기 위한 방법 중 하나인 파이로 공정은 아르곤국립연구소(Argonne National Laboratory)에서 입증된 전기야금처리법이며, 원자로에 연료로 사용되

는 거의 모든 초우라늄 원소들(Pu, Np, Am, and Cm)을 회수할 수 있으며, 적은 양의 폐기물을 배출하는 장점이 있다.^{6,7)} 파이로 공정은 사용 후 핵연료의 분해, 정제된 우라늄 금속의 회수, 방사성 폐기물의 유리고화체 제조 및 금속고화체(metallic waste form) 제조로 분류되는 일련의 공정으로 구성되어 있다.⁸⁻¹³⁾ 이 중 금속고화체의 제조는 화학적으로 비활성적 또는 안정한 상태인 Zr 합금과 귀금속계 방사성 원소들 (예, Ru, Re, Mo, Pd, Tc)을 안정화하여 장기 처분하는 것을 목적으로 한다. 이

[†]Corresponding author

E-Mail : sshin@ulsan.ac.kr (S. Y. Shin, Univ. of Ulsan)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

들 금속들을 안전하게 장기간 처분하기 위해서, 스테인리스강(stainless steel, STS)과 Zr의 합금을 응용한 금속고화체가 미국을 중심으로 활발히 연구되고 있다.^{7,8,14-20)}

금속고화체 제조를 위한 기본적인 공정은 고온의 용해로에서 금속폐기물들을 함께 용융시켜 합금화하는 것이다.²¹⁾ STS-Zr 합금에서 스테인리스강은 오스테나이트 기지의 STS316 또는 STS304가 주로 이용되며, 미세조직은 페라이트(α -Fe)와 오스테나이트(γ -Fe)가 혼재되어 활용된다. 페라이트(α -Fe)와 오스테나이트(γ -Fe)의 상대적인 비는 초기 스테인리스강의 Ni 함량과 STS-Zr 합금에서의 Zr 함량에 영향을 받는다고 알려져 있다.⁸⁾ 금속고화체는 핵연료집합체 내에서 사용기간 동안 핵분열 및 방사화된 금속 폐기물로 제조되었기 때문에 방사성 원소를 함유하고 있다. 금속폐기물고화체에서 방사성 원소들은 고화매질 내에 고정화를 통해 안정화되고, STS-Zr 합금의 경우는 금속간화합물(intermetallic) 내부에 존재한다고 알려져 있다.⁵⁾ 이러한 금속고화체는 오랜 시간 동안 지하에 매장하여 보관되며, 지하의 높은 열과 압력 등에 의해 금속고화체의 미세조직이 변화되고 기존의 물성이 변화될 수 있다. 따라서 금속고화체로 연구되고 있는 STS-Zr 합금의 열처리 후 미세조직과 파괴거동의 변화를 연구하는 것은 원자력 폐기물의 안전한 관리를 위해 매우 중요하다.

따라서 본 연구에서는 STS304-Zr 합금을 열처리 전과 후로 나누어 미세조직 및 파괴거동을 조사하였다. 이를 위해 STS304에 Zr을 11, 15, 19 wt%로 첨가하여 3종류의 STS304-Zr 합금을 제조하였고, 열처리를 적용하여 미세조직과 파괴 거동을 분석하였다. 그리고 열처리 전과 후의 금속간화합물의 분포 변화와 미세조직 형성에 영향을 미치는 원소들의 분포도 분석하였다. 이를 통해 금속고화체용 STS304-Zr 합금의 미세조직과 파괴거동에 미치는 열처리의 영향을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 합금 제조

금속고화체를 제조하기 위해 STS304에 Zr을 합금화시켜 공정점(eutectic point)인 15 wt% 기준으로 Zr의 함량을 11 wt% 또는 19 wt%으로 변화시켜 3종류의 금속고화체용 시편을 제조하였다. 제조 방법으로는 Ar 분위기의 1700 °C에서 유도용융(induction melting)으로 금속들을 용융시킨 후, 구리 몰드(mold)에 주조하여 급랭시켜 원기둥 형태의 주괴를 제조하였다. Zr의 함량에 따라 각각 11 wt% Zr 합금을 '11Zr', 15 wt% Zr 합금을 '15Zr', 19 wt% Zr 합금을 '19Zr'으로 표기하였다. 열처리의 영향을 알아보기 위해서 주조로 제조한 각 시편들을 진공

분위기에서 20 °C/min의 속도로 승온시켜 1200 °C에 도달 후 1시간 동안 유지시킨 다음 진공로 내에서 노냉시켰다. 열처리 후의 시편은 열처리 전 시편명에 '-H'를 붙여서, Zr의 함량에 따라 '11Zr-H', '15Zr-H', '19Zr-H'으로 표기하였다.

2.2 미세조직 분석

미세조직 분석을 위하여 시편의 높이 1/2 지점에서 시편을 채취하였다. 열처리 전과 후의 시편을 2000 grit의 사포로 연마 후, 1 μ m 다이아몬드 서스펜션으로 미세연마하여 전계방출형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM)을 사용하여 시편에 형성된 각 상의 형상을 관찰하였다. 그리고 미세조직을 구성하고 있는 상들에 존재하는 합금원소들의 분포를 EPMA(electron probe X-ray micro analyzer)를 통하여 관찰하였다. 또한 합금원소들이 어떠한 형태로 상을 구성하고 있는지에 대한 상분석을 위해 시편들을 X-선 회절분석기(X-ray diffraction spectroscopy)를 통하여 분석하였으며, X-선 회절분석은 20° < 2 θ < 120°의 범위로 scan rate 10°/min의 속도로 측정하였고, JCPDS software를 이용하여 상을 분석하였다.

2.3 파괴 거동 분석

금속고화체의 파괴 거동을 분석하기 위하여 경도시험과 인장시험을 진행하였다. 경도시험은 ASTM E-92에 따라 500 g의 하중을 10s 동안 유지시켜 측정하였다. 인장시험은 금속고화체 합금의 높이 1/2의 위치에서 채취하였으며, 수평방향으로 ASTM E8-04의 편 하중 인장시편을 같은 비율로 축소시킨 두께 1.2 mm, 표점 거리 6.4 mm의 판상 시편으로 가공하였다. 만능시험기를 사용하여 10⁻³/s의 변형 속도로 상온에서 인장 시험하였다. 인장 시험이 작아서 연신율계는 장착하지 않았으며, 만능시험기의 변형률로 인장곡선을 얻었다. 인장시험 후 파단이 일어난 시편의 파면을 주사전자현미경으로 관찰함으로써 파괴거동을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 STS304-Zr 합금의 미세조직과 파괴거동

Fig. 1에 열처리 전 시편들의 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. 모든 시편은 주로 α -Fe와 금속간화합물로 구성되어 있다. 금속간화합물은 Laves 상 형태의 Zr(Cr, Ni, Fe)₂과 Zr₆Fe₂₃ 상이 존재한다. Zr 함량이 증가될수록 Zr₆Fe₂₃ 상의 피크(peak)가 높아지는데, Zr 함량이 가장 적은 11Zr 시편에서는 Zr₆Fe₂₃ 상의 피크가 가장 낮으며, 19Zr 시편에서는 Zr₆Fe₂₃ 상의 피크가 가장 높았

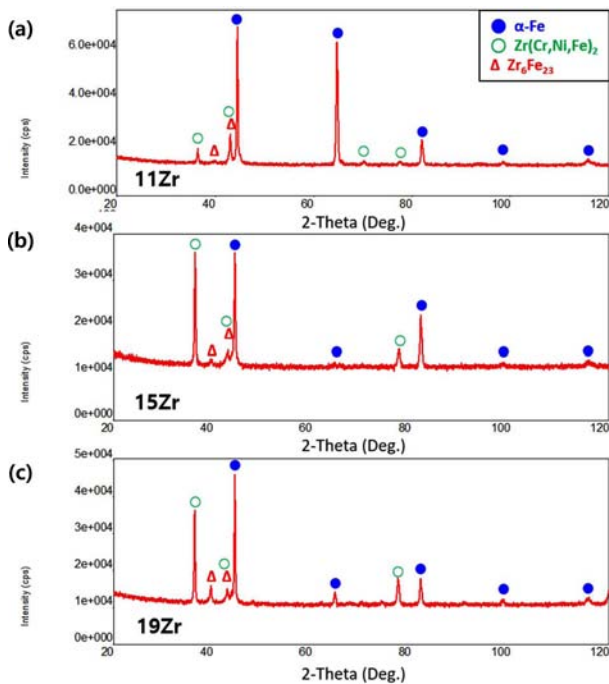


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the (a) 11Zr, (b) 15Zr and (c) 19Zr specimens before the heat treatment process.

다. 금속간화합물 중 $ZrFe_2$ 형태인 Laves 상은 C36 (dihexagonal, $MgNi_2$ -type) 또는 C15(cubic, $MgCu_2$ -type) 형태로 존재한다.^{5,8,22-26)}

Fig. 2은 세 시편의 열처리 전 주사전자현미경 조직사진이다. 상태도와 기존의 연구 등에 따르면 STS304-15Zr 합금의 미세조직은 15 wt%의 Zr이 함유될 때 페라이트와 금속간화합물이 혼재된 공정조직(eutectic microstructure)이 나타난다.^{5,8,22,23-26)} 본 연구에서도 15Zr 시편에서는 밝은 회색의 금속간화합물과 어두운 회색의 α -Fe가 공정조직을 이루고 있다. 금속간화합물은 1~2 μm 크기로 비교적 미세하며, 공정조직의 층상간격도 1 μm 정도로 미세하다. 특히, 공정조직이 형성된 15Zr 시편은 α -Fe와 금속간화합물이 매우 복잡하게 뒤엉켜서 미세조직을 구성하고 있다. 모든 시편은 주조와 급랭의 과정으로 제조되었기 때문에 시편 내부에 결함이나 균열이 발생하였으며, 특히 15Zr 시편에서는 긴 균열이 관찰되었다(노란색 점선 원 표시). 11Zr 시편은 아공정의 조성을 가지므로 초정 α -Fe가 비교적 다각형의 형태로 5 μm 크기로 비교적 크게 형성되어 있고, 그 주위에 금속간화합물과 α -Fe가 공정구조를 이루며 형성되어 있다. 이 때에도 공정조직은 α -Fe와 금속간화합물이 매우 복잡하게 뒤엉켜서 미세조직을 구성하고 있다. 과공정 조성인 19Zr 시편에서는 초정 금속간화합물이 다각형의 형태로 크게 생성되어 있고, 그 주위를 금속간화합물과 α -Fe가 공정구조를 이루며 형성되어 있다. 그리고 여전히 공정조직은 α -Fe와 금

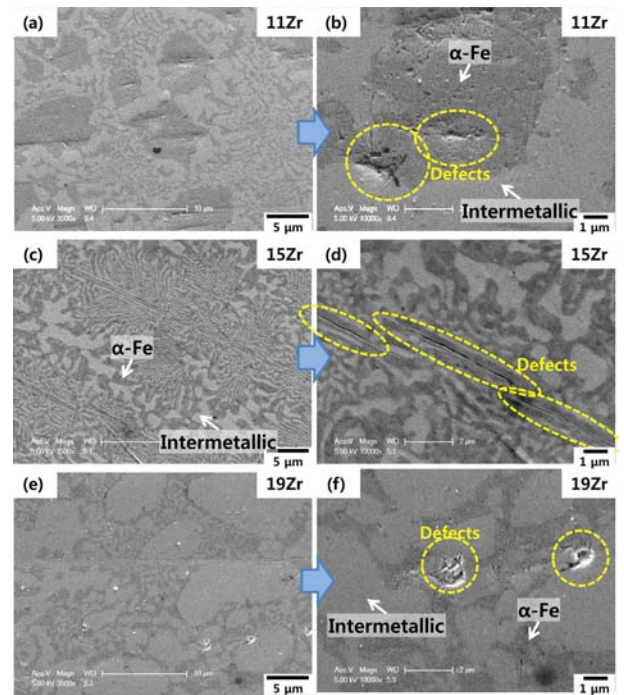


Fig. 2. SEM images of the (a) and (b) 11Zr, (c) and (d) 15Zr, and (e) and (f) 19Zr specimens before the heat treatment process. The (a), (c) and (e) images are low magnification. The (b), (d) and (f) images are high magnification. The yellow dotted regions show defects.

속간화합물이 매우 복잡하게 뒤엉켜서 미세조직을 구성하고 있다.

Fig. 3에 열처리 전 시편들의 EPMA 결과를 나타내었다. 이차전자 분석사진(SE image)에서 짙은 회색의 α -Fe에는 Fe가 가장 농도가 높으며, 다음으로 약간의 Cr과 Ni이 분포하고, Zr은 거의 함유되어 있지 않다. 밝은 회색의 금속간화합물 [$Zr_6Fe_{23} + Zr(Cr, Ni, Fe)_2$] 영역에는 Ni의 농도가 가장 높으며, 다음으로 약간의 Fe와 Zr이 분포하고, Cr의 농도가 가장 낮다. Ni의 상당량은 금속간화합물($Zr(Fe, Cr, Ni)_{2+x}$) 내부에 존재하며, 이는 기존의 연구결과와 같다.¹⁸⁾ 15Zr과 19Zr 시편의 EPMA 결과도 11Zr 시편의 결과와 비슷하였다. 귀금속계 원소들의 대부분은 금속간화합물에 분포한다고 알려져 있으며,⁵⁾ 이들 원소들의 원자 반경은 Zr에 비해 작기 때문에 금속간화합물의 Zr 격자가 귀금속계 원자로 치환되어 전체 격자는 수축된다.²²⁾

열처리 전 시편들의 비커스 경도 측정결과를 Table 1에 나타내었다. Zr 함량의 증가함에 따라 경질상인 금속간화합물이 증가되므로 경도가 증가하였다. Zr의 함량이 가장 높아 금속간화합물이 생성이 가장 많이 함유하는 19Zr 시편에서 가장 높은 경도를 갖는다. 15Zr 시편도 480 Hv의 비교적 높은 경도를 갖는데, 이는 공정조

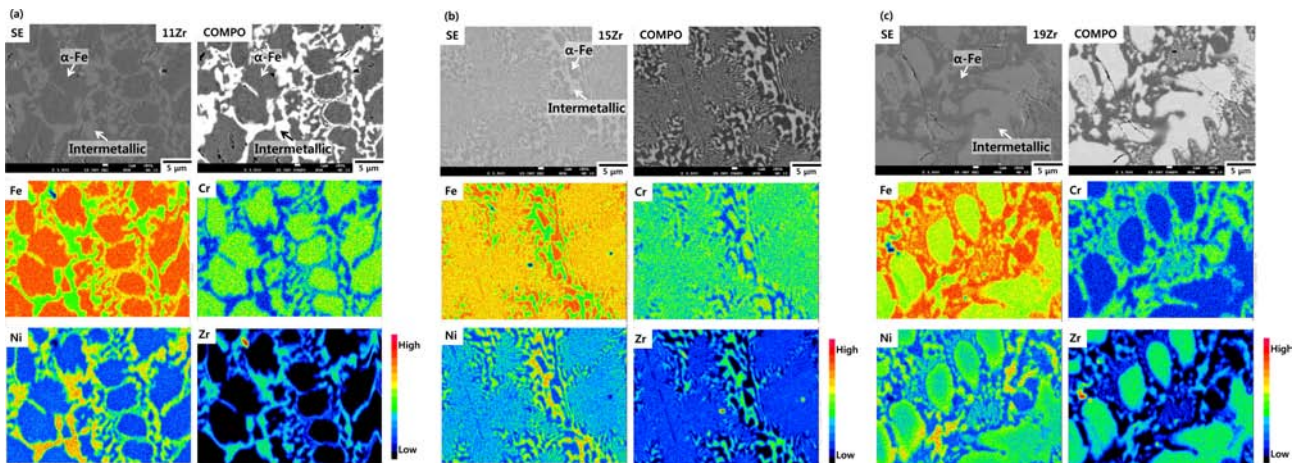


Fig. 3. EPMA results for the (a) 11Zr, (b) 15Zr and (c) 19Zr specimens before the heat treatment process.

Table 1. Vickers hardness of the specimens.

| Specimens | Vickers Hardness (Hv) | Specimens | Vickers Hardness (Hv) |
|-----------|-----------------------|-----------|-----------------------|
| 11Zr | 373 ± 18 | 11Zr-H | 281 ± 3 |
| 15Zr | 480 ± 15 | 15Zr-H | 294 ± 7 |
| 19Zr | 517 ± 23 | 19Zr-H | 358 ± 6 |

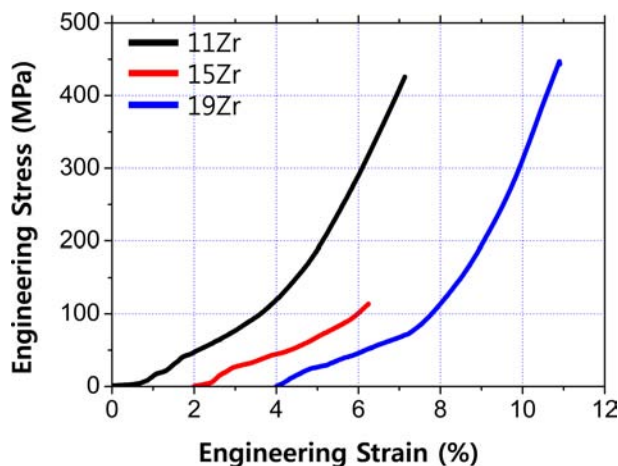


Fig. 4. Engineering stress-engineering strain curves obtained from the tensile tests of the 11Zr, 15Zr and 19Zr specimens before the heat treatment process.

직이 매우 치밀하고 복잡하게 형성되었기 때문이다. 연질상인 α -Fe가 크게 형성된 11Zr 시편은 가장 낮은 경도를 가진다.

Fig. 4에 열처리 전 시편들을 응력-변형률 곡선을 나타내었다. 각 시편은 주조 공정으로 제조되면서 내부에 많은 기공과 균열 등이 있어서 강도나 연신율을 측정하는 것은 큰 의미가 없다고 판단하였으며, 파면을 분석하여 파괴 기구를 조사하였다. Fig. 5에 인장 시험한 후

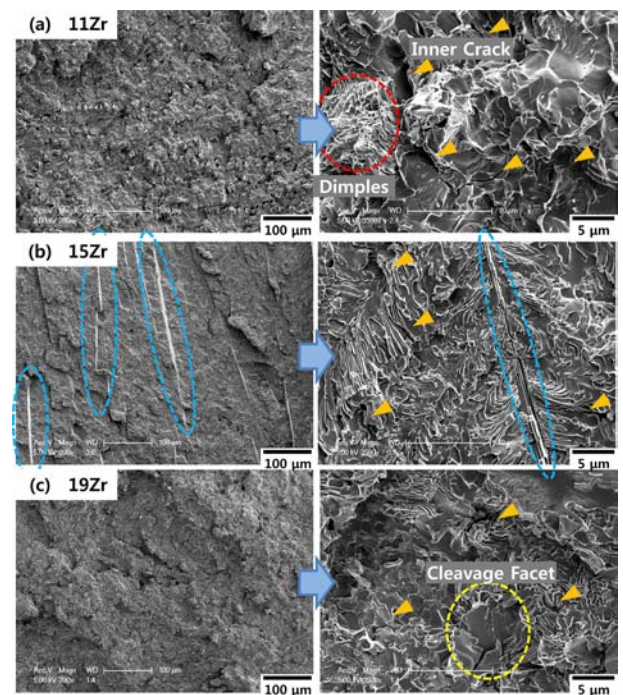


Fig. 5. SEM fractographs of the fractured tensile specimens for the (a) 11Zr, (b) 15Zr and (c) 19Zr specimens before the heat treatment process. The yellow arrows indicate inner cracks. The red, blue and yellow dotted regions show dimples, long cracks and cleavage facets, respectively.

시편들의 파면을 주사전자현미경으로 관찰하여 나타내었다. 11Zr 시편은 α -Fe가 존재하였던 부분에서 작은 크기의 딴플(dimple)이 관찰되었고(빨간색 점선원), 나머지 영역에서는 벽개파면이 관찰되었다. 또한 모든 시편에서는 내부 균열이 여러 부분에서 관찰되었다(노란색 세모표시). 15Zr 시편에서는 주조공정 때 형성된 것으로 예상되는 긴 균열이 관찰되었고(파란색 점선원), 매우 미

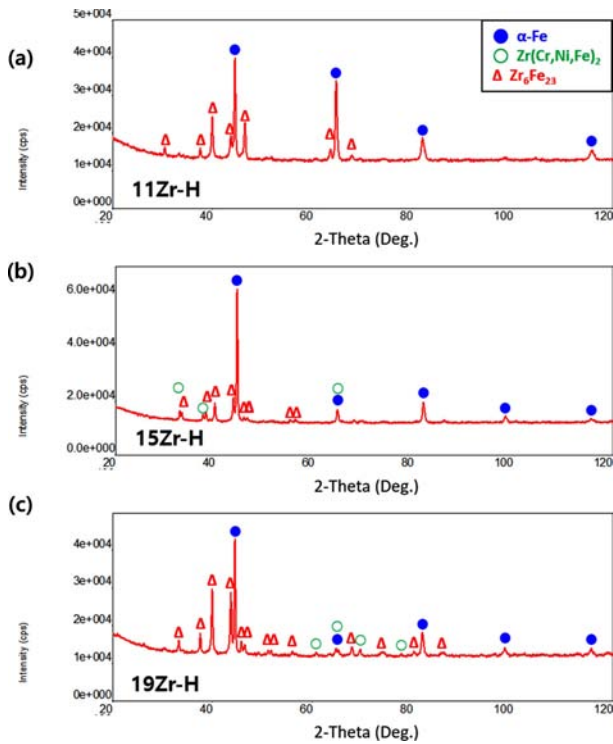


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the (a) 11Zr-H (b) 15Zr-H and (c) 19Zr-H specimens after the heat treatment process.

세한 공정조직을 따라 파괴가 발생한 미세한 벽개파면이 나타난다. 19Zr 시편은 경질상인 금속간화합물 부분에서 5 mm 정도 크기의 큰 벽개파면이 관찰되고(노란색 점선원), 나머지 영역에서는 매우 미세하고 복잡한 공정조직을 따라 파괴가 발생한 미세한 벽개파면이 나타났다.

3.2 열처리 후 미세조직과 파괴거동의 변화

Fig. 6에 열처리 후 시편들의 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. 모든 시편은 열처리 전과 마찬가지로 주로 α -Fe와 금속간화합물로 구성되어 있다. 금속간화합물은 Laves 상 형태의 $\text{Zr}(\text{Cr}, \text{Ni}, \text{Fe})_2$ 과 $\text{Zr}_6\text{Fe}_{23}$ 상이 존재한다. 열처리 전과 비교하였을 때, 열처리 후에는 $\text{Zr}(\text{Cr}, \text{Ni}, \text{Fe})_2$ 상의 피크가 전체적으로 낮아졌으며, 특히 11Zr-H 시편에서는 $\text{Zr}(\text{Cr}, \text{Ni}, \text{Fe})_2$ 상의 피크가 전혀 관찰되지 않는다.

Fig. 7은 열처리 후 시편들의 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 것이다. 열처리 후 시편들의 미세조직은 세 시편 모두 열처리 결과 공정 조직의 분해가 일어났고, 금속간화합물의 구상화가 발생하였다. Zr 함량이 높아질수록 구상화된 금속간화합물의 분율이 증가하였다.

열처리 후 시편들의 EPMA 분석 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 이차전자 분석사진에서 짙은 회색의 α -Fe에는 Fe가 가장 농도가 높으며, 다음으로 약간의 Cr과 Ni이

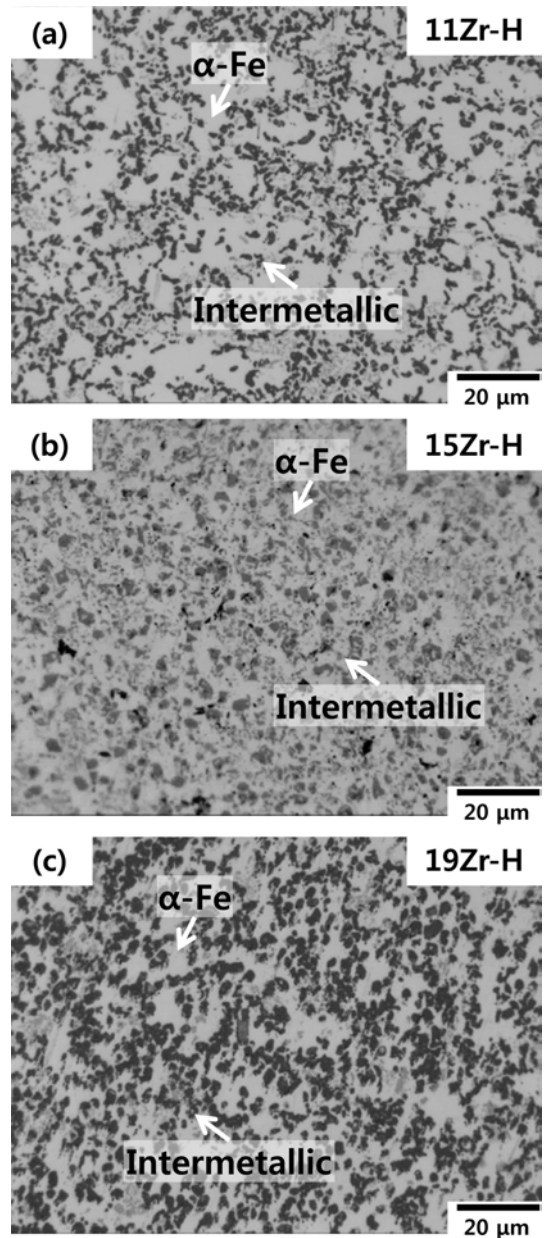


Fig. 7. Optical image of the (a) 11Zr-H, (b) 15Zr-H and (c) 19Zr-H specimens after the heat treatment process. The gray and black areas indicate α -Fe and intermetallic phases, respectively.

분포하고, Zr은 거의 함유되어 있지 않다. 밝은 회색의 금속간화합물 [$\text{Zr}_6\text{Fe}_{23} + \text{Zr}(\text{Cr}, \text{Ni}, \text{Fe})_2$] 영역에는 Zr의 농도가 가장 높으며, 약간의 Fe, Ni, Cr이 매우 낮은 농도로 분포하였다. 15Zr-H과 19Zr-H 시편의 EPMA 결과도 11Zr-H 시편의 결과와 비슷하였다. 열처리 전과 비교하면, 열처리 후에는 금속간화합물이 구상화되면서 Ni 원소가 α -Fe 영역으로 이동하여 α -Fe 영역의 Ni 농도는 증가하고, 금속간화합물 내부의 Ni 농도는 감소하였다. 금속간화합물 내부의 Fe와 Ni의 감소는 ZrFe_2 상이 $\text{Zr}_6\text{Fe}_{23} + \alpha\text{-Zr}$ 로 분해되는 과정에서 α -Fe 영역으로 Fe와

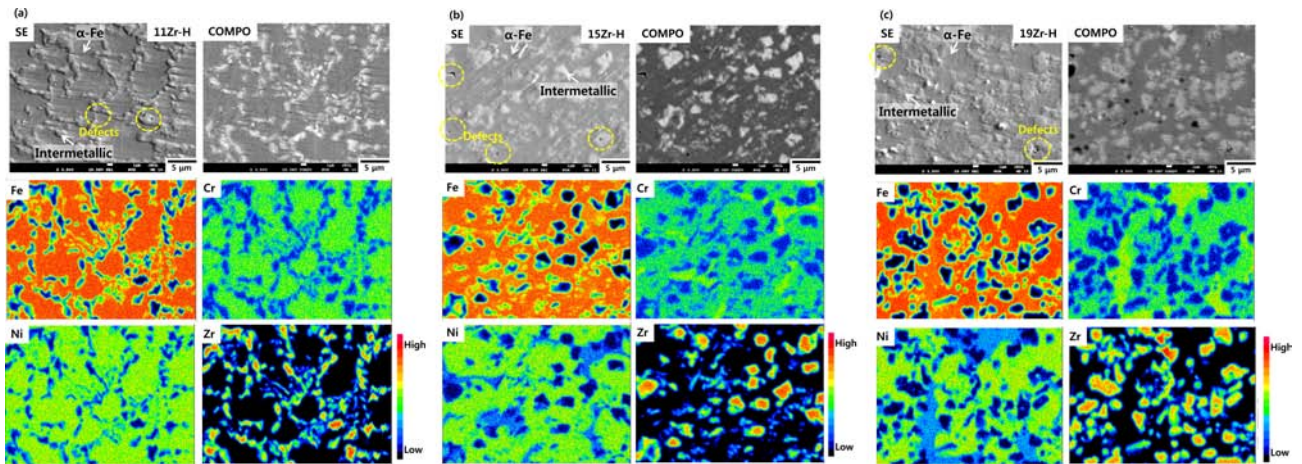


Fig. 8. EPMA results for the (a) 11Zr-H, (b) 15Zr-H and (c) 19Zr-H specimens after the heat treatment process. The yellow dotted regions show defects.

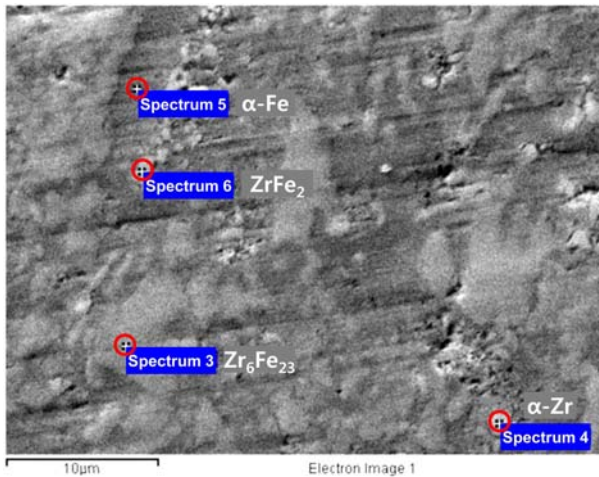


Fig. 9. EDS results of the 15Zr-H specimen after the heat treatment process. The spectra 3, 4, 5 and 6 are Zr_6Fe_{23} , α -Zr, α -Fe and $ZrFe_2$ phases, respectively.

Ni의 확산이 이루어졌기 때문이다. 그리고 α -Zr의 형성에 의해 구상화된 금속간화합물에는 Zr의 농도가 증가하였다.

Fig. 7에서 열처리 후에 전체적으로 금속간화합물의 분율이 증가하였는데, 열처리 공정에 의해 $ZrFe_2$ 상이 Zr_6Fe_{23}

+ α -Zr로 분해되면 오히려 금속간화합물은 감소하게 된다. 하지만 이러한 금속간화합물의 증가는 Zr_6Fe_{23} 상의 형성으로 설명이 가능하다. D.P. Abraham 등은 Zr_6Fe_{23} 변태에 두 단계의 메커니즘을 제안하였다.²⁷⁾ 첫 번째는 $ZrFe_2$ 상이 Zr_6Fe_{23} + α -Zr로 분해되고, 두 번째로 α -Zr이 α -Fe와 반응하여 더 많은 Zr_6Fe_{23} 상을 형성한다는 것이다. 즉, 열처리 공정에 의해 $ZrFe_2$ 상은 감소하지만, 분해되면서 형성된 α -Zr이 α -Fe와 반응하여 Zr_6Fe_{23} 상이 다량 형성되면 금속간화합물의 분율이 전체적으로 증가하게 된다. Fig. 6의 X선 회절분석결과에서는 α -Zr 상의 피크가 나타나지 않았는데, 이는 α -Zr 상의 분율이 매우 낮기 때문이다.

Fig. 9와 Table 2에 15Zr-H 시편의 미세조직에 대해 EDS 분석한 결과를 나타내었고, 이를 X선 회절분석결과와 비교하여 각 상을 예측하였다. 밝은 회색의 10 μ m 정도 크기의 영역은(spectrum 3) 대부분 Fe와 Zr로 구성되어 있으며 약간의 Ni와 Cr을 포함하고 있는 Zr_6Fe_{23} 상이다. 가장 밝은 회색의 2 μ m 정도 크기의 작은 영역은(spectrum 4) 대부분 Zr으로 구성되어 있으며, 약간의 Cr과 Fe로 구성되어 있는 α -Zr 상이다. 짙은 회색의 10 μ m 정도 크기의 영역은(spectrum 5) Fe, Cr, Ni로 구성된 α -Fe 상이다. 밝은 회색의 2 μ m 정도 크기의 작

Table 2. EDS results of the spectra in the 15Zr-H specimen(Fig. 8).

| Position | Element (Weight %) | | | | | | Phase |
|------------|--------------------|------|-------|-------|-------|-------|---------------|
| | C | O | Cr | Fe | Ni | Zr | |
| Spectrum 3 | 4.59 | - | 7.95 | 44.59 | 11.32 | 31.55 | Zr_6Fe_{23} |
| Spectrum 4 | 13.92 | 4.40 | 1.97 | 4.60 | - | 75.11 | α -Zr |
| Spectrum 5 | 2.77 | - | 24.45 | 69.05 | 3.72 | - | α -Fe |
| Spectrum 6 | 5.67 | 4.66 | 15.02 | 39.65 | 2.11 | 32.89 | $ZrFe_2$ |

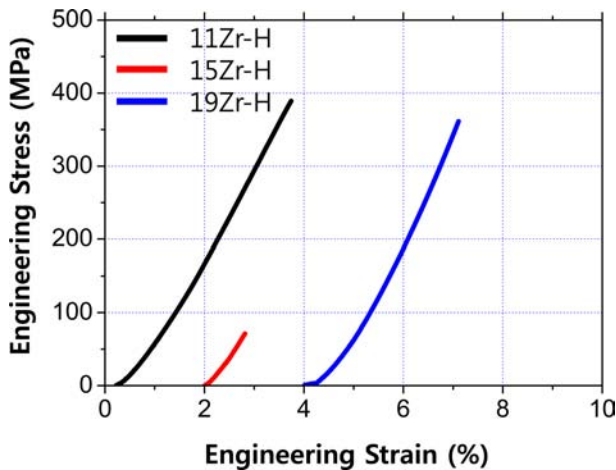


Fig. 10. Engineering stress-engineering strain curves obtained from the tensile tests of the 11Zr-H, 15Zr-H and 19Zr-H specimens after the heat treatment process.

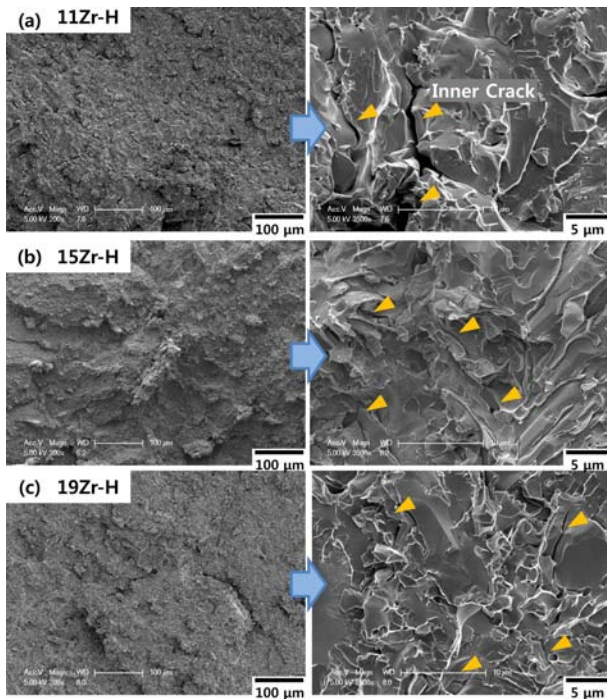


Fig. 11. SEM fractographs of the fractured tensile specimens for the (a) 11Zr-H, (b) 15Zr-H and (c) 19Zr-H specimens after the heat treatment process. The yellow arrows indicate inner cracks.

은 영역은(spectrum 6) Fe와 Zr으로 구성되어 있으며, 약간의 Cr과 Ni이 포함된 $ZrFe_2$ 상이다.

열처리 후 시편들의 비커스 경도 측정결과는 Table 1에 나타내었다. 열처리 전과 비교하면, 열처리 후 모든 시편에서 경도가 감소하였다. 그리고 열처리 전과 마찬가지로 열처리 후 시편에서도 Zr 함량이 가장 높은 19Zr-H 시편이 가장 높은 경도를 갖는다. 열처리 후 경도가

감소한 이유로는 급랭으로 인해 α -Fe 내부의 전위와 잔류응력이 열처리에 의해 감소되었고, α -Fe 영역과 금속간화합물 영역이 복잡하게 엉키며 미세하게 분포하던 공정조직이 분해되어 금속간화합물이 구상화가 일어나며, α -Fe 영역과 금속간화합물 영역의 분포가 비교적 단순한 형태로 변하였기 때문이다. 따라서 공정조직으로 매우 복잡하고 미세한 조직을 갖는 15Zr 시편의 경도가 열처리 후에는 가장 큰 폭으로 감소하였다.

Fig. 10에 열처리 후 시편들을 응력-변형률 곡선을 나타내었다. 열처리 전과 마찬가지로 시편 내 기공과 균열 등이 있어서 강도나 연신율을 측정하는 것은 큰 의미가 없다고 판단하였으며, 파면을 분석하여 파괴 기구를 조사하였다. Fig. 11에 열처리 후 시편들의 인장 시험한 시편의 파면을 주사전자현미경으로 관찰하여 나타내었다. 모든 시편은 열처리 후 복잡하고 미세한 결정립으로 구성된 공정조직이 분해되고, 금속간화합물의 구상화와 분율 증가로 인하여 벽개 파면 크기가 증가되었다. 또한 모든 시편에서 내부 균열이 잘 관찰되었다(노란색 세모). 즉 열처리에 의해 주조공정으로 형성된 내부 결함은 크게 개선되지 않았으며, 오히려 복잡하고 미세한 공정조직의 분해로 파괴에 취약한 특성을 나타내었다.

4. 결 론

1) 주조 후 급랭 공정으로 제조된 STS304-Zr 합금과 이를 열처리한 시편들의 미세조직은 α -Fe과 금속간화합물 $[Zr(Cr, Ni, Fe)_2, Zr_6Fe_{23}]$ 로 구성되어 있으며, Zr의 함량이 증가할수록 금속간화합물의 분율이 증가하였다.

2) 열처리 전 15 wt% Zr을 함유한 시편은 복잡하고 미세하게 공정조직이 형성되어 비교적 높은 경도를 나타내었고, 인장 파면에서도 벽개파면이 미세하게 관찰되었다. 11 wt% Zr을 함유한 시편은 연질의 α -Fe가 초정 조직으로 형성되어, 경도는 가장 낮았으나 인장 파면에서 연성의 딥들이 관찰되었다. 19 wt% Zr을 함유한 시편은 경질의 금속간화합물이 비교적 조대하게 형성되어, 경도는 가장 높았으나 인장 파면에서 큰 벽개파면이 관찰되었다.

3) 열처리 전 시편들과 비교할 때, 열처리 후 시편들에서는 금속간화합물이 구상화되었고 그 분율도 증가하였다. 특히, 열처리 전 시편에 비해 열처리 후 시편들에서는 Laves 상($Zr(Cr, Ni, Fe)_2$)이 감소하였고, Zr_6Fe_{23} 상이 증가하였으며, 금속간화합물 내부의 Ni 농도는 감소하였다.

4) 열처리 전 시편들에 비해 열처리 후 시편들의 경도는 감소하였는데, 이는 급랭으로 인해 형성된 α -Fe 내

부의 전위와 잔류응력이 열처리에 의해 감소하였고, α -Fe 영역과 금속간화합물 영역이 복잡하게 엉키며 미세하게 분포하던 공정조직이 분해되어 금속간화합물이 구상화가 일어나서 α -Fe 영역과 금속간화합물 영역의 분포가 비교적 단순한 형태로 변하였기 때문이다.

5) 주조와 급랭의 공정으로 제조된 STS304-Zr 합금의 미세조직은 복잡하고 미세한 결정립으로 구성된 공정조직으로 나타났다. 하지만 이들 시편이 열처리 공정을 거치면서 금속간화합물의 구상화되고 그 분율도 증가하여 벽개 파면의 크기가 더욱 증가하였다.

Acknowledgement

This work was supported by the National Research Foundation of Korea(NRF) grant funded by the Korea government(MSIP) (No. 2012M2A8A5025801).

References

1. N. Das, G. Abraham, P. Sengupta, Ashok Arya, V. Kain and G. K. Dey, *J. Nucl. Mater.*, **467**, 489 (2015).
2. M-S. Yim and K. Linga Murty, *JOM*, **52**, 26 (2000).
3. N. Tsoulfanidis and R. G. Cochran, *Nucl. Technol.*, **93**, 263 (1991).
4. R. O. Abdel Rahman, R. Z. Rakhimov, N. R. Rakhimova and M. I. Ojovan, *Cementitious Materials for Nuclear Waste Immobilization*, ASTM Stand. Pract. C 1174 (1991).
5. D. D. Keiser Jr, D. P. Abraham, W. Sinkler, J. W. Richardson Jr and S. M. McDeavitt, *J. Nucl. Mater.*, **279**, 234 (2000).
6. S. M. McDeavitt, J. Y. Park and J. P. Ackerman, ANL/CMT/CP-80022.
7. S. M. McDeavitt, D. P. Abraham, J. Y. Park and D. D. Keiser Jr, *JOM*, **49**, 29 (1997).
8. S. M. McDeavitt, D. P. Abraham and J. Y. Park, *J. Nucl. Mater.*, **257**, 21 (1998).
9. J. P. Ackerman, T. R. Johnson, L. S. Chow, E. L. Carls, W. H. Hannum and J. J. Laidler, *Prog. Nucl. Energy*, **31**, 141 (1997).
10. J. P. Ackerman, L. S. H. Chow, S. M. McDeavitt, C. Pereira and R. H. Woodman, *JOM*, **49**, 26 (1997).
11. M. A. Lewis, D. F. Fischer and C. D. Murphy, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **333**, 95 (1994).
12. C. Pereira, M. C. Hash, M. A. Lewis, M. K. Richmann, *JOM*, **49**, 34 (1997).
13. M. C. Hash, C. Pereira, M. A. Lewis, R. J. Blaskovitz and J. P. Ackerman, *American Ceramic Society, Westerville, OH*, 135 (1996).
14. C. C. Mcpheeters, R. D. Pierce and T. P. Mulcahey, *Prog. Nucl. Energy*, **31**, 175 (1997).
15. M. F. Simpson and P. Sachdev, *Nucl. Eng. Technol.*, **40**, 175 (2008).
16. J. J. Laidler, J. E. Battles, W. E. Miller, J. P. Ackerman and E. L. Carls, *Prog. Nucl. Energy*, **31**, 131 (1997).
17. L. R. Bairy, S. Ningshen, U. Kamachi Mudali and Baldev Raj, *Corros. Sci.*, **52**, 2291 (2010).
18. D. P. Abraham, S. M. McDeavitt and J. Park, *Metall. Mater. Trans. A*, **27**, 2151 (1996).
19. S. M. McDeavitt, G. W. Billings and J. E. Indacochea, *J. Mater. Sci.*, **37**, 3765 (2002).
20. D. P. Abraham, J. W. Richardson Jr and S. M. McDeavitt, *Mater. Sci. Eng. A Struct. Mater.*, **239-240**, 658 (1997).
21. J. P. Ackerman, C. Pereira, S. M. McDeavitt and L. Simpson, ANL/CMT/CP-954836.
22. D. D. Keiser Jr, D. P. Abraham and J. W. Richardson Jr, *J. Nucl. Mater.*, **277**, 333 (2000).
23. R. P. Elliot and W. Rostoker, *Trans. ASTM*, **50**, 617 (1958).
24. X. Y. Meng and D. O. Northwood, *J. Less Common Met.*, **125**, 33 (1986).
25. P. Nash and C. S. Jayanath, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **5**, 144 (1984).
26. O. Canet, M. Latroche, F. Bouree-Vigneron and A. Percheron- Guegan, *J. Alloys Compd.*, **210**, 129 (1994).
27. D. P. Abraham J. W. Richardson Jr and S. M. McDeavitt, *Scripta Mater.*, **37**, 239 (1997).